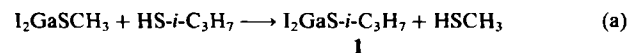


lich bei Aluminium sind einige gefaltete („butterfly“-) Vierring-Strukturen gesichert^[1]. Dagegen gibt es bei Gallium bisher kein derartiges Beispiel; alle bekannten Vierringe mit zwei sp³-hybridisierten Galliumatomen sind streng planar^[2]. Gefaltete Systeme sind ausschließlich bei fünffacher Koordination des Metalls zu finden^[3]. Es ist uns nun gelungen, neben weiteren planaren GaSGaS-Vierringen^[2b] mit Bis[diiod(isopropylthio)gallan] die erste Verbindung dieser Art zu synthetisieren, die im Kristall eine „butterfly“-Struktur aufweist.

Eine Lösung von Diiod(methylthio)gallan^[4] reagiert in siedendem Benzol mit 2-Propanthiol rasch unter Austausch der Alkylthiogruppen [Reaktion (a)]^[5].

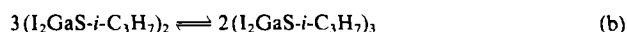


Das entstandene Gallan **1** ist äußerst hydrolyseempfindlich und zersetzt sich bei 352 K. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Protonensignal der Methingruppe, verglichen mit dem des freien Thiols, merklich tieffeld-, das der Methylgruppen dagegen etwas hochfeldverschoben^[4]. Im Gegensatz zu den analogen Verbindungen I₂GaSR (R = CH₃, C₂H₅ und *n*-C₃H₇), bei denen bereits bei Raumtemperatur im ¹H-NMR-Spektrum jeweils zwei (breite) Signalgruppen für die Methylen- und Methylgruppen auftreten^[4], findet man bei **1** selbst bis zu 200 K (400 MHz-Spektren) keine signifikanten Aufspaltungen, die auf Isomere schließen lassen. Wird **1** allerdings ca. 24 h bei 213 K gelagert und anschließend vermessen, dann tritt im ¹H-NMR-Spektrum bei höherem Feld ein weiteres Signal für die Methin-Protonen auf. Alle Signale sind dann sehr stark verbreitert und kaum noch aufgelöst. Erneut bei Raumtemperatur vermessen, findet man nur noch je ein gut aufgelöstes Signal für die Protonensorten.

Für **1** wird mit osmometrischen Molmassenbestimmungen in Benzol (318 K) bei verschiedenen Konzentrationen (13 bis 162 mmol/L, bezogen auf die monomere Formel-einheit) immer das Dreifache der berechneten Molmasse gefunden. Den gleichen Assoziationsgrad findet man auch für die analogen Verbindungen I₂GaSR (R = CH₃, C₂H₅ und *n*-C₃H₇), während das Phenylthio-Derivat im gleichen Lösungsmittel monomer vorliegt^[4].

Die Röntgen-Strukturanalyse der bis zu 3 mm großen Kristalle, die aus CHCl₃/*n*-Hexan erhalten werden konnten, beweist jedoch, daß **1** im Kristall eine gefaltete Vierring-Struktur (Abb. 1) einnimmt, in der die beiden Isopropylgruppen in *syn*-Stellung stehen. Das Molekül hat im Kristall C₂-Symmetrie, weicht jedoch von der Symmetrie C_{2v} nur geringfügig ab. Mit einem Faltwinkel von 143.3(2)° an der Diagonalen Ga···Ga' ist die Abweichung von der Planarität (36.7(2)°) deutlich stärker als bei allen bisher bekannten gefalteten Vierring-Systemen von Aluminium und Gallium. In der homologen Reihe zeigt nur das „butterfly“-Ion (Ti₂Te₂)²⁻^[6] mit 49.9° eine noch stärkere Faltung; allerdings handelt es sich hier um eine TI^I-Verbindung. Sowohl die Ga–S- als auch die Ga–I-Bindungslängen in (I₂)₂ sind um vier bis fünf Standardabweichungen kleiner als beim planaren GaSGaS-Vierring von (I₂GaSCH₃)₂, dessen Struktur wir vor kurzem ebenfalls klären konnten^[2b].

Eine befriedigende Erklärung für die markanten Unterschiede im Assoziationsgrad von **1** in Lösung und im Kristall kann nur damit gegeben werden, daß sich beim Lösen der Substanz durch das Aufbrechen der Vierring-Struktur ein Gleichgewicht zwischen Dimer und Trimer einstellt



[Reaktion (b)], das sich allerdings sehr rasch und nahezu vollständig auf die Seite des Trimers verschiebt. Außerdem wird entweder nur ein Konformer der trimeren Form bevorzugt gebildet, oder ein Austausch zwischen verschiede-

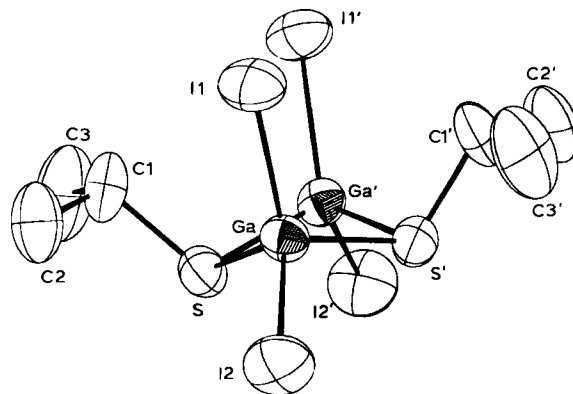


Abb. 1. Struktur von (I₂)₂ im Kristall: C₂/c, a = 956.1(2), b = 1253.0(3), c = 1724.3(5) pm, β = 104.80(2)°, Z = 4, ρ_{ber} = 2.65, ρ_{exp} = 2.62 g cm⁻³, R₁ = 0.053 für 1303 unabhängige Reflexe (I₀ ≥ 3σ(I₀)), Mo_{Kα}-Strahlung. Atomabstände [pm]: Ga–S 232.7(3), Ga–S' 233.1(3), Ga–I1 248.2(2), Ga–I2 247.9(2), Ga···Ga' 313.7(2), S···S' 326.8(4); Bindungswinkel [°]: S–Ga–S' 89.1(1), Ga–S–Ga' 84.7(1), I1–Ga–I2 114.58(6); weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51366, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

nen Konformeren läuft selbst bei 200 K noch so schnell ab, daß im ¹H-NMR-Spektrum keine nennenswerten zusätzlichen Signalgruppen beobachtet werden können^[7].

Eingegangen am 15. Februar,
veränderte Fassung am 11. April 1985 [Z 1173]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] V. R. Magnuson, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2544; J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 280; J. W. Moore, D. A. Sanders, P. A. Scherr, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1035.
- [2] a) F. Zettler, H. Hess, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3943; B. Teclé, W. H. Ilesley, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2335; R. Nutt, R. E. Stimson, M. F. Leopold, B. H. Rubin, *ibid.* **21** (1982) 1909; b) G. G. Hoffmann, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **267** (1984) 229; G. G. Hoffmann, P. Resch, *ibid.* (1985), im Druck.
- [3] S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **52** (1974) 2206; **53** (1975) 753.
- [4] G. G. Hoffmann, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3858; *Z. Naturforsch. B39* (1984) 352; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514** (1984) 196; *Chem. Ber.* **118** (1985) 1655; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **524** (1985) 185.
- [5] Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 1.85 g (4.99 mmol) Diiod(methylthio)gallan in 20 mL Benzol werden 380 mg (4.99 mmol) 2-Propanthiol in 10 mL Benzol gegeben und 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Der farblose Rückstand wird aus CHCl₃/*n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1.39 g (70%) **1**; Fp = 352 K (Zers.); korrekte Elementaranalyse: ¹H-NMR (60 MHz, C₆H₆): δ = 3.56 (sep, 1 H), 1.03 (d, 6 H); (400 MHz, CD₂Cl₂, J = 6.6 Hz) 300 K: δ = 3.86 (1 H)*, 1.55 (d, 6 H); 263 K: δ = 3.82 (sep, 1 H), 1.53 (d, 6 H); 233 K: δ = 3.78 (sep, 1 H), 1.50 (d, 6 H); 203 K: δ = 3.72 (1 H)*, 1.45 (d, 6 H); 24 h bei 213 K: δ = 3.72 und 3.60 (1 H)*, 1.44 (6 H)*; die mit * bezeichneten Signale sind nicht aufgelöst.
- [6] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2627.
- [7] Anmerkung bei der Korrektur (10. Okt. 1985): Inzwischen wurde eine Kristallstrukturanalyse von (I₂GaSCH₃)₂ veröffentlicht: A. Boardman, S. E. Jeffs, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta* **90** (1985) L 39.